

## JP62117815

Publication Title:

Filament of polyimide from pyromellitic acid dianhydride and 3,4'-oxydianiline

Abstract:

Polypyromellitimide filaments having high strength and high modulus are obtained by dry-spinning a solution of polyamide-acid of polypyromellitic dianhydride, 3,4'-oxydianiline and paraphenylenediamine, substituted derivatives thereof or 4,4'-diaminobiphenyl or 4,4'-diaminobenzanilide, then converting the polyamide-acid to the polyimide and drawing.

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

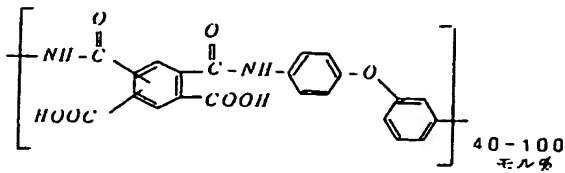
*This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Stroke of Color, Inc.*

Patent provided by Sughrue Mion, PLLC - <http://www.sughrue.com>

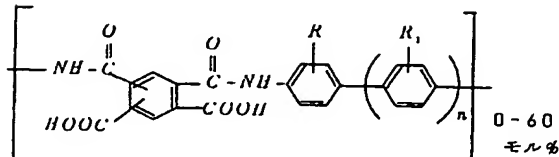


の反復単位から本質的に成る特許請求の範囲第1項記載のフィラメント。

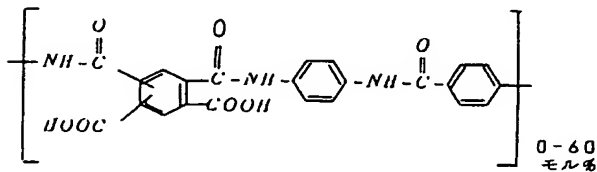
4. 式



と、



または



はモデュラスは補強用目的のためには不十分である。

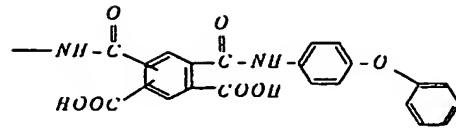
米国特許第3,415,782号はポリアミド-酸を成形物品へと形成し、次いでこの物品を処理してポリアミド-酸ポリマーをそのポリイミドへ転換する方法を開示している。そこに記載されているポリイミドポリマーはピロメリット酸ジ無水物とビス(4-アミノフェニル)エーテルまたはビス(4-アミノフェニル)サルファイドとから製造された。

上記米国特許第3,415,782号はポリイミドポリマーから成るフィラメントの場合、これらフィラメントの或る応用において、即ちカーボン、ガラス及びケブラー(Kevlar®)芳香族アミド繊維が同時に用いられるプラスチック補強のためには、不十分な高モジュラスを有することが見出された。

本発明のフィラメントは、反復する式

とを有するファイバー形成性分子量のポリアミド-酸。

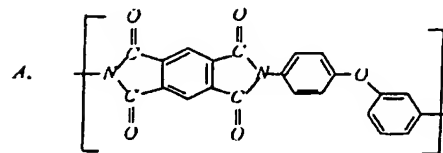
5. 式



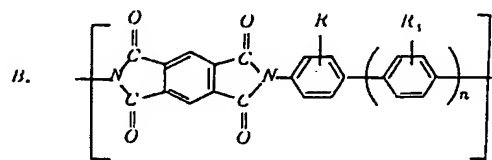
の反復単位より本質的に成る特許請求の範囲第4項記載のポリアミド-酸。

### 3 【発明の詳細な説明】

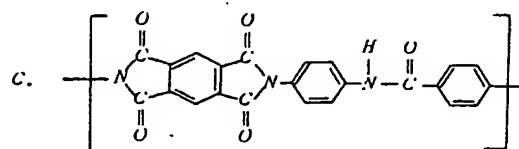
本発明は成る種の高強度及び高モデュラスを有するポリピロメリットイミドのフィラメント及びそれらを得る方法に関する。芳香族ポリイミド、そして特にポリピロメリットイミドは、それらの高温における物理的及び化学的の安定性によって良く知られている。或るポリイミドもしくは変性されたポリイミドは高温ファイバーとして商業化されてきたけれども、それらのテナシティーまた



の単位と、0~80モル%、好ましくは20~30モル%の式



または



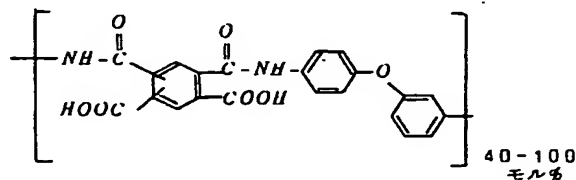
式中、nは0または1であり、R及びR<sub>1</sub>は同

一もしくは相異なりハロゲン、低級アルコキシ、水素または低級アルキルからえらばれる、

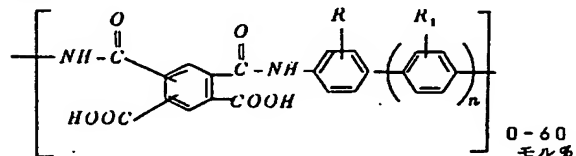
の単位とを含むポリイミドから本質的に成る。本発明のフィラメントは典型的には少なくとも約10 g/d.のテナシティー及び少なくとも約250 g/d.のモデュラスをあらわす。コポリマーのフィラメント、特に20~30モル%の式Bの単位が存在するフィラメントは、典型的には12 g/d.を超えるテナシティー及び350 g/d.を超えるモデュラスをあらわす。

本発明方法の好ましい一態様において、ピロメリット酸ジ無水物を先ず3,4'-オキシジアニリンまたはそれとパラフェニレンジアミンとの混合物と、有機溶剤中で無水条件下に温度を反応期間中50℃以下、有利には30℃以下に保ちながら反応させるパラフェニレンジアミンは好ましいものであるが、その代りにそのハロゲン（好ましくはクロロハロゲン）、低級アルキル（即ち炭素1~4

のアルキル）または低級アルコキシ（即ち炭素1~4のアルコキシ）で置換された誘導体または4,4'-ジアミノビフェニルを用いることができる。かくして式



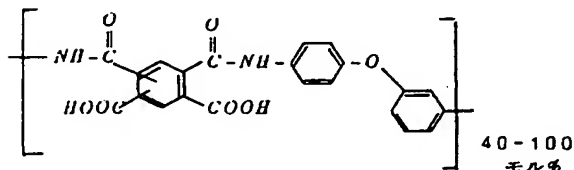
及び



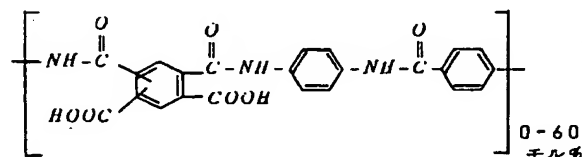
式中、R、R<sub>1</sub>及びnは上記の意味を有する、を有する、ファイバー形成性分子量のアミド-酸ポリマーの紡糸溶液が提供される。

所望によりパラフェニレンジアミンを4,4'-

ジアミノベンズアニリドで置き換えて式



及び



のポリアミド-酸をつくることができる。

上記アミド-酸ポリマーの紡糸溶液をつくるための非常に適した方法は、約0.97当量の固体ピロメリット酸ジ無水物を、約1.0当量の上記適切なジアミンの一つまたは両者を有機溶剤中に溶かした溶液へ添加することを含む。添加期間中反応器の内容物を外部冷却によって常に50℃以下、好

ましくは30℃以下に保って発生する重合熱を除くことが望ましい。得られたポリマー溶液を次いで有機溶剤中ピロメリット酸ジ無水物の溶液またはスラリーの増分添加によって適当な溶液粘度に調整する。水は重合工程に有害な効果を及ぼすから、試薬及び溶液は本質的に無水あるべきであり、そして常に窒素下に保って湿気を排除すべきである。同じ理由で反応器もまたジアミンを溶剤中に溶かす前に窒素で掃気すべきである。

アミド-酸ポリマーを溶液の形態で調製するためには多くの有機溶剤が有用であるが、本発明方法におけるポリマー溶液を調製するため及びそれから強いフィラメントを直接乾式紡糸するために特に適当であることが見出されたものはジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ピリジン、及びピリジンと他の二つの溶剤のいずれかとの混合物である。殆どの場合N,N-ジメチルアセトアミド-ピリジンの混合物が好ましい溶剤である。

ポリアミド-酸紡糸溶液は約20%の固形分含量のものが特に適するけれども、10~26重量%またはそれ以上の固形分を含有する溶液を本発明方法において使用することができる。溶液の粘度は本発明方法によって強靱なポリイミド繊維をつくる際の重要な要因である。例えば、ポリアミド-酸のジメチルアセトアミド溶液を紡糸するに当り溶液粘度が30℃で800~10000ポイズ、好ましくは1500~5000ポイズの溶液から適当なフィラメントを乾式紡糸しうることが見出された。ブルックフィールド粘度計を用いポイズの単位で測定される溶液粘度は当量に近づくと急激に増大し従ってこれら溶液を調製するための好ましい方法に従えば、ピロメリット酸ジ無水物の溶液もしくはスラリーの最終的添加は注意して行なわなければならない。溶液粘度は当量点を超えると低下する。それ故紡糸溶液の調製に当りピロメリット酸ジ無水物の過剰を使用することを避けるのがポリマーの安定性のため重要なことである。

なら本発明の範囲内でいくつかの変形方法が可能であるからである。既述した如く、これら後続の紡糸段階は紡糸されたフィラメントのポリイミドへの完全な転換及び高められた温度におけるフィラメントの延伸を包含する。

ポリマー中のポリアミド-酸結合のイミド化により紡糸されたフィラメントを強い、熱的に安定なポリイミドフィラメントへ転換することは、熱的手段によって行なうことができる。フィラメントの延伸は、転換工程後、即ち紡糸されたフィラメントを熱処理してイミドを形成した後に行なうことができる。フィラメントは通常450°~700°の温度範囲で少なくとも3X延伸される。ポリマーの組成、延伸比及び温度は変動しうるものであってこれは本発明のフィラメントを調製するときに考慮されなければならない。例えば後記実施例3のフィラメントの延伸、550°における6Xはフィラメントの溶融をもたらす。

本発明のフィラメントのデニールはフィラメン

所望の溶液粘度に達したとき、N,N-ジメチルアセトアミド-ピリジン混合物中の好ましいポリアミド-酸紡糸溶液（これは紡糸に先立ち60℃以上の温度で長時間取扱わないことが好ましい）を、乾燥ガス例えば窒素の中断のない併流で掃気されている加熱された紡糸カラム中へ紡糸口金を通じて押出す。通常ガス温度は200℃以下でよく、少数のフィラメントの場合は普通100~150℃である。紡糸条件は新たに紡糸されるフィラメントがフィラメント全重量に基づき約20%乃至約35%、好ましくは約20~30%の紡糸溶剤を含むように調整されるべきである。フィラメントは約100~200ヤード/分の速度で紡糸カラムから引き出すことができ、そして次に紡糸室から出た後、水または比較的金属塩を含まず且つ好ましくはイミド条件のもとで揮発しうる組成物で処理される。

紡糸されたフィラメントから強く、熱的に安定なポリイミドファイバーを得るための方法の後続段階は固定された順序で行なう必要はない。なぜ

ト当り10デニールまたはそれ以上、そして各種の形状であることができる。フィラメントの典型的な用途は、それらのすぐれた強力の故に、保護衣類及びポリマーアトリックス複合物のための補強材を包含する。

本発明のフィラメントは顔料、仕上げ剤及び同類物の如き典型的な添加剤によって修正することができる。或る場合にはこれらを紡糸溶液中に直接含ませることによってフィラメントの中へ有利に供給することができる。

ファイバーのテナシティ、伸張、及び初期モジュラスはT/E/Miとして、そしてそれぞれ常用のデニール当りのグラム(g/d)、パーセント、及びデニール当りのグラム(g/d)の単位において、コード化される。

以下の実施例は更に本発明を説明する。これらの実施例は本発明の代表例と見なされるが、実施した実験及び得られた結果のすべてではないことを了解すべきである。結果における変動は、主と

して異なる延伸温度と延伸比及び小規模の装置の実験的本質によって起こるファイバードニールの変動性に起因するものと信じられる。

#### 実施例 1

この実施例はピロメリット酸ジ無水物、3,4'-オキシジアニリン及びパラフェニレンジアミンのコポリマーからのポリアミド-酸フィラメントの製造、イミドへの転換及び高温における延伸を例示する。使用した3,4'-オキシジアニリン対パラフェニレンジアミンのモル比は3:1であり、従ってコポリマー中に75モル%の単位A（既述）が存在しそして25モル%の単位B（既述）が存在する。

無水条件下に、3,4'-オキシジアニリン48g（0.24モル）及びパラフェニレンジアミン8.84g（0.08モル）を乾燥ピリジン398mlと乾燥N,N'-ジメチルアセトアミド44mlとの混合物中に溶かした。（後者は紡糸原液のゲル化を防止するのに必要である。）この溶液に、室温で、予め乾燥し

たピロメリット酸ジ無水物87.68g（0.32モル）を、よく攪拌しながら一度に添加した。これが全部反応（溶解）したとき、ピロメリット酸ジ無水物5g/ジメチルアセトアミド50mlの溶液/スラリーを小分けにして添加して溶液粘度が乾式紡糸に適当なレベル（3000〜4000ポイズと推定）に達するまで至らしめた。

この22%ポリマー含有の溶液を次の条件下に乾式紡糸した：

紡糸口金	0.005 インチ径の孔10個
バック	スクリーン
溶液温度	30 °C
カラム温度	135 °C
紡糸口金温度	80 °C
ガス温度	110 °C

操業性は優秀であった。紡糸されたファイバーを、仕上げなしに、穿孔されたドラム容器中へビドル(piddle)させそして熱処理した：150°Cで20分 + 200°Cで20分 + 300°Cで30分。ファイバーの

粘着はなかった。ファイバーをコーン上へ巻き戻しそして18インチの熟チューブを通じ空室中で表I記載の各種温度及び延伸比において延伸した。送給速度は約5フィート/分であった。紡糸されたままのファイバーのdpfは約8dpfであった。

表 I

温度	延伸比	平均 T/E/Mi(g/d)	最良破断 T/E/Mi(g/d)
-	紡糸のまま	1.8/125/2	2.0/134/28
550°C	4X	12.8/7.1/354	12.8/7.4/365
575	4.75X	14.7/4.7/427	18.1/4.9/574
600	4.7X	14.5/3.7/492	15.1/3.8/-
650	8.0X	12.8/2.8/519	14.1/3.3/555
675	6.1X	15.6/3.3/570	18.7/4.0/717
700	6.8X	13.1/3.0/592	13.6/3.6/835
700	10X	15.5/3.4/534	16.2/3.6/561
750	5X	3.6/3.7/168	4.0/4.1/172

#### 実施例 2

前記コポリイミドとの比較のため、同様の操作

によりホモポリマーを、ジメチルアセトアミド/ピリジン(10/90)中ポリアミド-酸の22%溶液として調製した。これを上記コポリマーと同様の条件下に乾式紡糸しそして同じ方法でビドルされたパッケージとしてシクロイミド化した。

表IIはホモポリマーから得られた最良の張力性質がコポリマーのものよりも下であることを示す。後者の最高の延伸性は殆ど10Xであるのに対し、ホモポリマーは5X以上では延伸することができなかった。

表 II

ホモポリマーの延伸性及び性質

温度	延伸比	平均 T/E/Mi	最良破断 T/E/Mi
500°C	3.6X	9.5/8.6/248	11.7/11.5/288
550	4.5	8.9/2.7/404	10.1/3.3/450
550	4.0	10.7/5.5/302	12.3/6.5/398
575	4.0	8.3/4.2/321	9.1/5.9/388

実施例 3

この実施例はピロメリット酸ジ無水物、3,4'-  
-オキシジアニリン及びパラフェニレンジアミン  
のコポリマーの製造を例示する。それからフィラ  
メントを紡糸し、イミドに転換し、次いで熱時延  
伸した。

重 合

3,4'-オキシジアニリン19.2g(0.096 モル)  
及びパラフェニレンジアミン6.92g(0.064 モル)  
を、乾燥ピリジン(154ml)と乾燥ジメチルアセト  
アミド(66ml)との混合物即ち重量比72:28の混  
合物中に溶かすことにより、ピリジン-ジメチルア  
セトアミド(72/28)中ポリアミド-酸の21.7%溶  
液をつくった。必要に応じ外部冷却しつつ10~20  
℃において、そして大気中の湿気を除くため穏や  
かな乾燥窒素流のもとに、ピロメリット酸ジ無水  
物32.0g(0.147 モル;理論の92%)を迅速に定量  
的に混合した。ポリマー溶液を、所望の粘度に達  
するまでピロメリット酸ジ無水物5.0g(0.023モ

ル;化学量論量の6.5%過剰)のスラリー/溶液  
を小分け添加することによって高い粘度に至ら  
しめた。

紡糸及び熱処理

55℃に保たれたポリマー溶液を貯槽から、各孔  
の径 0.001インチの孔10紡糸口金を通じ、壁が均  
一に約 125℃に加熱されている直径 6インチ×長  
さ16フィートのカラムの内部を 125℃で 6.0立方  
フィート/分の速度で流れる窒素の併流中へ、押  
出すことによって乾式紡糸した。ファイバーは 3  
75フィート/分で巻き取られた。

ヤーンを窒素下に炉中で 150℃/20分 + 200℃  
/20分 + 300℃/30分に加熱された穿孔された金  
属バスケットの中へビドルさせた。この点でフィ  
ラメントはT/E/Ni/dpf = 1.60/136/36.8/7.18を有  
した。ファイバーを短いホットプレート上で窒素  
下に 500℃で8Xに手で伸張すると平均T/E/Ni = 12  
/3.2/472及び最高の個々のフィラメント破断15/  
3.8/557を与えた。550℃及びそれ以上ではファ

イバーは溶融した。

実施例 4~7

実施例3のものと同様でそして表IIIに示す如き  
モル%の 3,4'-オキシジアニリンモノマーを  
含有するコポリアミド-酸溶液を調製し、紡糸  
し、そして実施例3と同様に熱処理した。イミド  
化されたファイバーを一段で同様にホットプレ  
ート上をほぼ 1インチ接触距離で 450℃から 800℃  
の間の各種温度で延伸した。表IIIはこの温度範囲  
内における最大延伸比、最大の平均(5またはそ  
れ以上の破断)張力性質、及び最良の単一破断性  
質を各組成について示した。

実施例	モル% 3,4'- -オキシジ アニリン	最大延伸比	平均 T/E/Ni	最良破断 T/E/Ni
4	100	5X	11/3/5.1/297	12.7/5.4/326
5	80	6X	11.8/3.2/472	14.8/3.6/557
6	50	6X	10.1/4.4/401	10.6/4.9/414
7	40	4X	9.3/2.8/428	11.2/2.9/575
-	0	1.4X		2.8/3.3/118

フィラメントは認めうる非均質性を有した。

特許出願人 イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・  
アンド・カンパニー  
代理人 井 理 士 小 田 島 平 吉 外 1 名